

# EVALUACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS Y DISTANCIAS INTERPARTÍCULA EN MATERIALES HÍBRIDOS REFORZADOS CON ESFERAS DE VIDRIO

P. Pinilla<sup>1</sup>, S. Miguel<sup>1</sup>, **J.C. Suárez**<sup>2</sup>, M.A. Herreros<sup>2</sup>

<sup>1</sup>E.T.S. Ingenieros Navales, Dpto. de Enseñanzas Básicas de la Ingeniería Naval, Universidad Politécnica de Madrid. Avda. Arco de la Victoria, s/n. 28040 Madrid

<sup>2</sup>E.T.S. Ingenieros Navales, Dpto. de Arquitectura y Construcción Navales, Universidad Politécnica de Madrid. Avda. Arco de la Victoria, s/n. 28040 Madrid

## Abstract

Los Materiales híbridos estructurales combinan componentes de muy distinta naturaleza (orgánica e inorgánica) para obtener propiedades superiores como consecuencia de la estructura jerárquica en la organización de dichos componentes. Por lo tanto, es necesaria, una completa caracterización microestructural para poder relacionarla con las propiedades macroscópicas medidas.

Específicamente, en el caso de materiales híbridos de matriz polimérica combinada con esferas de vidrio macizas, es necesario caracterizar mediante técnicas de materialografía cuantitativa la distribución del radio de las esferas, y la distribución de las distancias de separación entre cada partícula y sus vecinas más próximas. De los valores de estos parámetros, dependen propiedades mecánicas de interés para su aplicación industrial como por ejemplo la resistencia al impacto y la tolerancia al daño.

La distribución de radios y la distancia interpartículas en 3D de las esferas de vidrio embebidas en la matriz polimérica, se estima a partir de perfiles en el plano y mapas de correlación. El empleo de simulaciones por ordenador en la distribución de las esferas permite la obtención de mapas de correlación que posibilitan la restitución de la estructura tridimensional a partir de datos obtenidos experimentalmente en cortes bidimensionales.

**Palabras clave:** Materiales Híbridos, Esferas de Vidrio, Función de densidad de Probabilidad, Mapas de Correlación.

**Key Words:** Hybrids Materials, Glass Beads, Probability Density Function, Correlation Maps.

## 1.- Introducción

El conocimiento de la función de densidad de probabilidad de partículas esféricas es necesario para una correcta explicación de diferentes mecanismos a nivel microestructural. Por ejemplo, el mecanismo de aumento de la tenacidad en materiales compuestos de matriz epoxi reforzada con partículas elastoméricas está relacionado con la distribución de tamaños de dichas partículas. La distribución de tamaños de partículas y huecos afecta al comportamiento a fractura de materiales compuestos reforzados con partículas esféricas (Steele 1989<sup>[1]</sup>, Manoharan *et al.* 1989<sup>[2]</sup>) y tiene también una influencia sobre la velocidad de sinterización de polvos cerámicos (Chappel *et al.* 1986<sup>[3]</sup>).

Por su parte, la distancia entre inclusiones adyacentes es uno de los parámetros microestructurales importantes por su significativa influencia sobre posibles cambios locales de magnitudes de campo (Chen y Acrivos 1978<sup>[4]</sup>, Johnson 1983<sup>[5]</sup>, Choi y Earmme 1986<sup>[6]</sup>, Rodin y Hwang 1991<sup>[7]</sup>). La distancia al vecino más próximo es de particular interés en cuanto es considerada habitualmente como una medida geométrica de las interacciones entre parejas de inclusiones. Es más, es necesario conocer la forma exacta de la función de distribución de distancias al vecino más próximo y no es posible conformarse con únicamente el valor medio. Esto es debido a que una microestructura con muchas distancias cortas entre partículas vecinas tiene una probabilidad más elevada de presentar numerosos lugares con valores intensificados de ciertas magnitudes de campo, como tensiones o deformaciones, que otra microestructura con el mismo valor medio de distancia interpartícula pero donde la dispersión de valores sea más amplia.

## 2.- Evaluación de la distribución de radios de las esferas

El problema de la reconstrucción de tamaños de esferas a partir de secciones por un plano ha sido tratado con anterioridad en la literatura desde el trabajo pionero de Wicksell (1925) . Es posible abordar el problema utilizando los procedimientos de desdoblamiento de Weibel (1990), Tallis (1970), Rose (1980) <sup>[8]</sup>, Mecke y Stoyan (1980) <sup>[9]</sup> y Egelhaaf *et al.* (1996) <sup>[10]</sup>, o aplicando el método del disector de Jensen y Gundersen (1987) <sup>[11]</sup>.

Valiéndose de procedimientos estereológicos apoyados en modelos computacionales es posible inferir una gran cantidad de información útil, como puede comprobarse en Pyrz (1996) <sup>[12]</sup>. Inicialmente, es necesario modelizar la estructura tridimensional de esferas embebidas en la matriz polimérica dentro de un cubo, con un número suficientemente elevado de esferas para obtener resultados estadísticamente significativos. Este cubo es entonces seccionado por un plano aleatorio [Fig. 1] para medir la distribución de radios de los círculos bidimensionales [Fig. 2]. Únicamente se toman en consideración los círculos que estén completamente dentro del cuadrado muestreado, excluyendo los que toquen este límite imaginario [Fig. 3]. A partir de las medidas realizadas se puede calcular la función de densidad de probabilidad de los radios 2D. Un ejemplo se puede ver en la [Fig. 4].

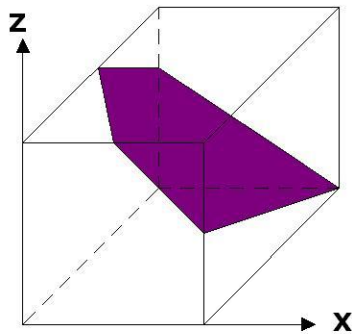


Fig.1 Volumen simulado seccionado por un plano aleatorio

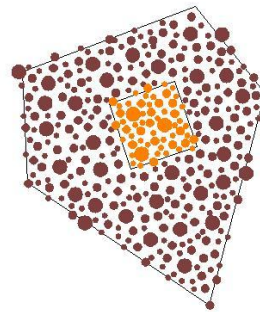


Fig. 2 Perfiles de las esferas en una sección aleatoria

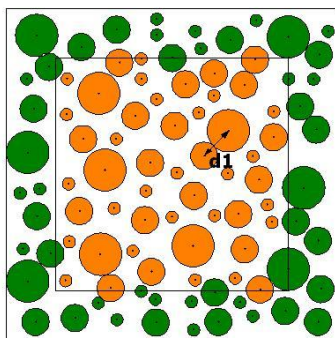


Fig. 3 Perfiles de las esferas dentro del marco de referencia para la simulación de la distribución de radios

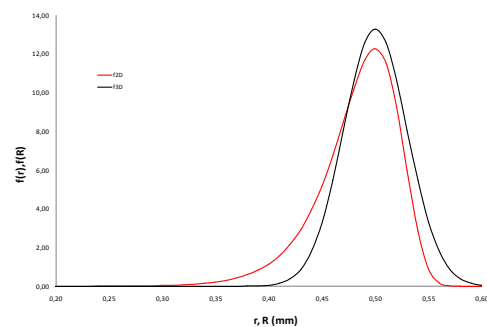


Fig.4 Funciones de densidad de probabilidad del radio de las esferas y de sus perfiles 2D en un corte aleatorio

Los radios de las esferas tienen una distribución próxima a una distribución de Gauss, que viene dada por la función

$$f_{3D}(R) = \frac{1}{\sigma_G \sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{(R-\mu_G)^2}{2\sigma_G^2} \right] \quad (1)$$

Donde los parámetros de la distribución son el valor medio  $\mu_G$  y la distribución estándar  $\sigma_G$ . La función de distribución de radios de los círculos en el plano de la sección,  $f_{2D}(r)$ , no es simétrica y sigue muy bien la función de valor extremo dada por

$$f_{2D}(r) = \frac{1}{B_G} \left\{ \exp \left( \frac{r-A_G}{B_G} \right) \exp \left[ -\exp \left( \frac{r-A_G}{B_G} \right) \right] \right\} \quad (2)$$

donde  $A_G$  es el parámetro de localización y  $B_G$  el parámetro de escala.

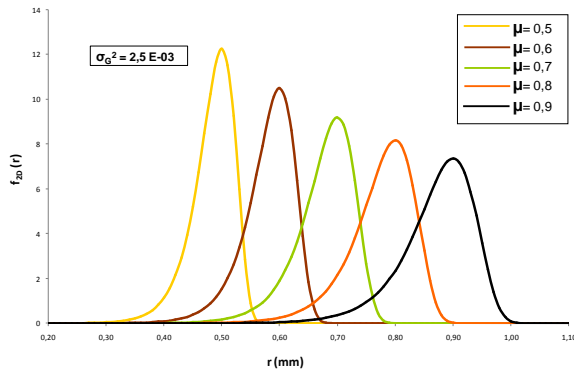


Fig. 5a. Funciones de densidad de probabilidad para distribuciones con diferentes valores del valor promedio

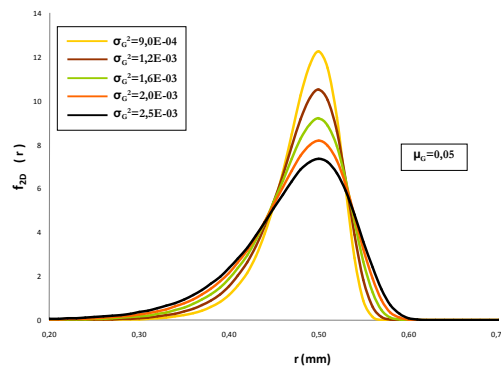


Fig. 5b. Funciones de densidad de probabilidad para distribuciones con diferentes valores de la varianza

La ecuación 2 ha sido dibujada en la [Fig. 5], comparándola con las funciones de densidad de probabilidad para distintas simulaciones 3D con diferentes valores de  $\mu_G$  y  $\sigma_G$ . Para un radio medio dado de las esferas,  $\mu_G$ , el parámetro de localización de los radios de los perfiles de las esferas en la sección,  $A_G$ , es independiente de  $\sigma_G$  y la relación entre  $A_G$  y  $\mu_G$  es lineal. De manera similar, la relación entre  $B_G$  y  $\sigma_G^2$  es lineal; sin embargo, se desplaza paralelamente hacia valores más elevados de  $B_G$  a medida que  $\mu_G$  se hace mayor. Correlacionando los parámetros de las distribuciones espacial y planar, a partir de muchas simulaciones con valores diversos de  $\mu_G$  y  $\sigma_G$ , se obtiene el

mapa recogido en la [Fig 6]. De manera semejante, se podrían construir mapas de correlación entre los parámetros de las distribuciones 2D y 3D para el caso de que el radio de las esferas se ajustara mejor a distribuciones de tipo uniforme, Poisson o lognormal.

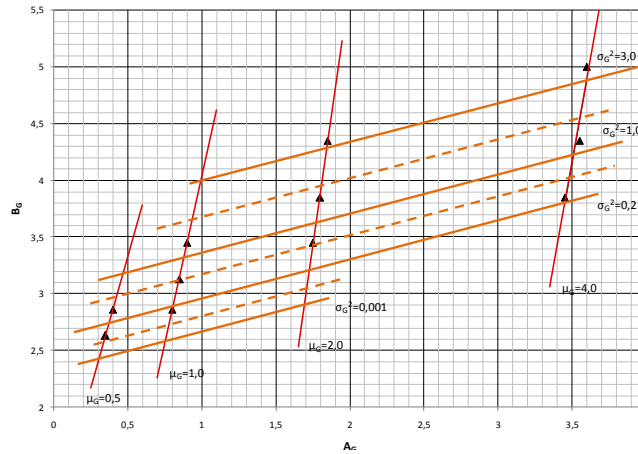


Fig. 6. Mapa de correlación entre los parámetros 2D y 3D para una distribución gaussiana del radio de las esferas

La distribución de radios en 3D para esferas de vidrio embebidas en una matriz polimérica puede estimarse, pues, a partir de sus perfiles en secciones planas y utilizando los mapas de correlación obtenidos mediante simulaciones en ordenador.

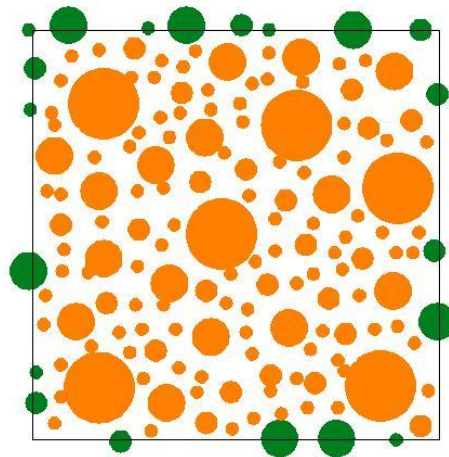


Fig. 7. Perfiles de las esferas dentro del marco de referencia para la simulación de distancias intercentros

### 3.- Evaluación de la distribución de distancias interesfera

El muestreo de distancias interesferas se realiza sobre el mismo conjunto de datos que el utilizado para la determinación de la distribución de tamaños de esferas. Los círculos con puntos centrales en el interior de la región de muestreo son los únicos tomados en consideración, suprimiéndose pues los que quedan fuera de este cuadrado, de manera que no se introduzcan sesgos debidos al efecto de borde [Fig. 7].

La posición de los centros de las esferas es un parámetro de diseño para simulaciones tridimensionales y, por tanto, no se conoce inicialmente una función analítica de la función de distribución 3D de las distancias al vecino más próximo. De manera que es necesario construir las funciones de densidad de probabilidad 2D y 3D y poder así correlacionar sus parámetros. Parece que la distribución de radios de las esferas tiene una influencia tan determinante sobre la distribución de distancias interesferas (debido a la capacidad de empaquetamiento de las esferas) que cada tipo de distribución ha de ser considerado de manera independiente. Haciendo esto, es posible diseñar expresiones y mapas de correlación que combinen distribuciones espaciales con distancias al vecino más próximo y que sean específicas para distribuciones de tamaños de esferas uniforme, Poisson, Gauss o lognormal. Las distribuciones de distancias al vecino más próximo son dependientes de los radios de las esferas y de las densidades nominales, que deben ser incluidas en las expresiones usadas para caracterizar las funciones de probabilidad espacial  $f_{3D}(D)$  y planar  $f_{2D}(d)$ . Las mejores estimaciones de  $f_{3D}(D)$  y  $f_{2D}(d)$  se obtienen utilizando las ecuaciones 3 y 4

$$f_{3D}(D) = \frac{1}{(A_G/N_V)D\sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{(\ln D - B_G)^2}{2(A_G/N_V)^2} \right] \quad (3)$$

$$f_{2D}(d) = \frac{1}{(a_G/N_A)d\sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{(\ln d - b_G)^2}{2(a_G/N_A)^2} \right] \quad (4)$$

donde las densidades nominales,  $N_A$  y  $N_V$ , corresponden al número de círculos/esferas por unidad de área/volumen respectivamente [Figs. 8 y 9].

El siguiente paso es buscar una correlación entre los correspondientes parámetros  $(A_G, a_G)$  y  $(B_G, b_G)$  para un número suficientemente grande de simulaciones de ordenador. Las [Figs. 10 y 11] muestran sendas correlaciones entre los parámetros de las distribuciones 3D y 2D, obtenidas mediante un ajuste por mínimos cuadrados. La última pieza de información necesaria para tener una

descripción completa de la distribución de distancias en 3D es la densidad nominal volumétrica,  $N_V$ , que está relacionada con  $N_A$  mediante la expresión

$$N_A = 2\bar{R}N_V \quad (5)$$

y que puede ser fácilmente calculado conociendo el radio medio de las esferas,  $\bar{R}$ , obtenido a partir del análisis de tamaños y de la densidad nominal,  $N_A$ , medida a partir de las secciones planas.

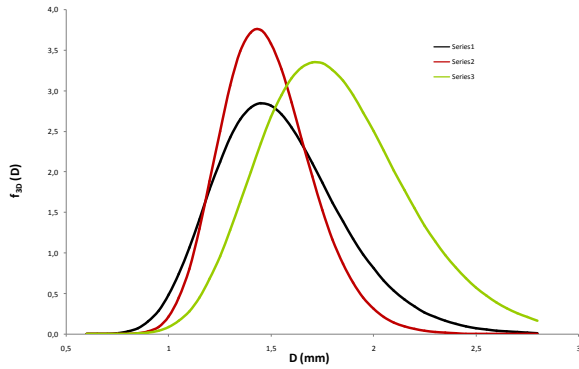


Fig. 8. Funciones de densidad de probabilidad de las distancias a los vecinos próximos en 3D para diferentes parámetros de la distribución gaussiana del radio de las esferas

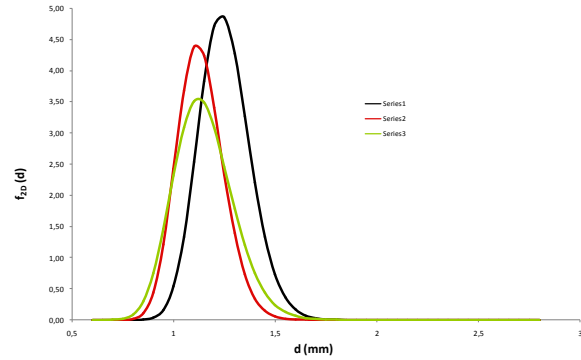


Fig. 9. Funciones de densidad de probabilidad de las distancias a los vecinos próximos en 2D para diferentes parámetros de la distribución gaussiana del radio de las esferas

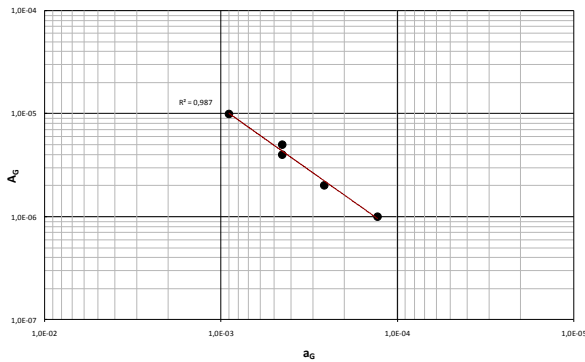


Fig. 10. Correlación entre los parámetros 3D y 2D ( $A_G$ ,  $a_G$ )

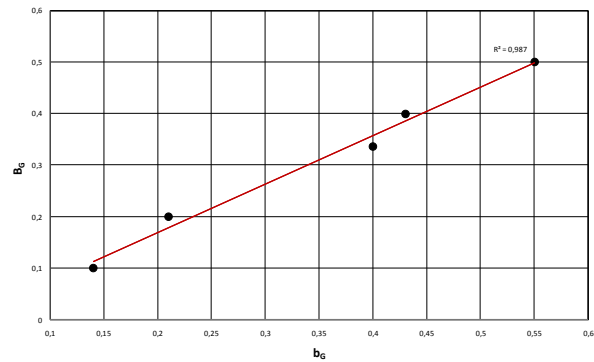


Fig. 11. Correlación entre los parámetros 3D y 2D ( $B_G$ ,  $b_G$ )

La simulación mediante ordenador puede facilitar, pues, el análisis microestructural proporcionando relaciones de tipo estereológico. Esto es particularmente útil en situaciones donde una verificación experimental directa es muy difícil de realizar. Realmente, el problema que nos ocupa podría ser resuelto experimentalmente, sin necesidad de recurrir a simulaciones por ordenador, mediante una

técnica que fuese capaz de reconstruir y medir disposiciones tridimensionales de las esferas a escalas correspondientes al tamaño más pequeño de las mismas. Tal técnica podría ser la tomografía de rayos X con un software apropiado para el procesado de las imágenes.

#### 4.- Desarrollo experimental y discusión

La distribución de radios de esferas 3D para esferas de vidrio embebidas en una matriz polimérica se ha estimado a partir de secciones planas, midiendo las características de los perfiles 2D y haciendo uso de los mapas de correlación obtenidos mediante simulaciones en ordenador.

El radio de las esferas ha sido determinado antes de mezclarlas con el polímero y se ha constatado que su distribución de tamaños se ajusta bien a una función gaussiana [Fig. 12].

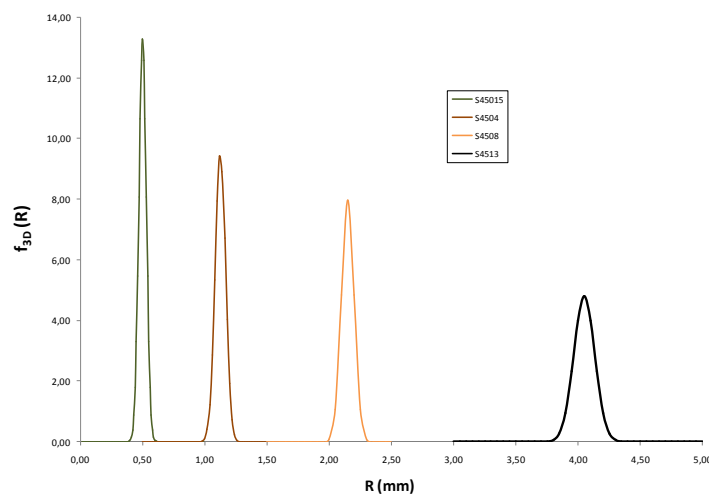


Fig. 12. Funciones de densidad de probabilidad del radio de esferas con distintos valores promedio

El material utilizado para este estudio, está formado por una matriz polimérica a la cual se ha añadido esferas de vidrio macizas de 0,5 mm de diámetro. En algunos casos estas esferas de vidrio han sido tratadas con silano para tratar de mejorar la adhesión superficial de la matriz a dicha esfera. Las esferas de vidrio utilizadas presentan la composición química recogida en la Tabla 1



<b>Esfera de vidrio</b> <b>0,5 mm</b>	<b>Composición</b> <b>Química</b> <b>% peso</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>72,5%</b>
<b>CaO</b>	<b>13,0%</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>9,06%</b>
<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>4,22%</b>
<b>MgO</b>	<b>0,58%</b>

Tabla 1. Composición química de las esferas de vidrio.

Las técnicas materialográficas permiten caracterizar cuantitativamente la distribución del radio de la esfera y la distribución de distancias de separación entre cada partícula y sus vecinas más próximas así como la interfase de unión entre estos materiales disimilares con el objeto de relacionar sus peculiaridades microestructurales con las propiedades macroscópicas medidas.

El procedimiento experimental ha sido el siguiente:

**Corte de las probetas.** Los materiales híbridos reforzados con esferas presentan problemas debido a la amplia diferencia de propiedades entre la esfera y la matriz. Por ello son necesarias discos de corte delgados, presiones ligeras y una refrigeración abundante. El problema es que en estos materiales híbridos tenemos que cortar además del elastómero, también las esferas de vidrio, las condiciones de corte han de ser una situación de compromiso entre las óptimas para ambos tipos de materiales. Hemos utilizado en este estudio un disco de corte de diamante *METKON FINOCUT* refrigerado, con una velocidad de 7 (media).

**Recubrimiento.** Dado que el polímero no es conductor, se procedió a un recubrimiento con oro de la superficie (por *sputtering*) durante 90 segundos para su observación mediante SEM.

**Microscopía electrónica de barrido.** La morfología de las superficies han sido analizadas mediante microscopía electrónica de barrido, se ha trabajado a 15 KV y 15 cm de altura con metalización

previa. A partir de la microscopía electrónica de barrido combinada con microanálisis por dispersión de energías de rayos X se ha obtenido la composición de los distintos elementos de la muestra, identificándose los elementos de compuestos inorgánicos de las diferentes esferas.

El tratamiento de las imágenes y su manipulación con análisis de imagen es también completamente digital. Se ha empleado un microscopio *JEOL JSM-5600*.

**Mapping.** La dispersión de las esferas en la zona analizada puede observarse realizando el mapa de distribución de partículas o mapping. Una vez identificados los elementos presentes en las esferas de vidrio y en la matriz polimérica, se ha utilizado el silicio como elemento de contraste para realizar el mapa ya que este elemento está presente en la esfera pero no aparece en la matriz polimérica.

**Análisis de imagen.** Mediante análisis de imagen se han podido cuantificar algunas de las características microestructurales observadas. Las imágenes de video que llegan al ordenador son digitalizadas y evaluadas mediante el sistema *OMNIMET ENTERPRISE* de *BUEHLER* para análisis de imagen. Una vez concluido el estudio, las imágenes capturadas y las tratadas por el analizador son guardadas en formato digital en otro ordenador, con el sistema *M.A.R.S.* de archivo electrónico de imágenes de *BUEHLER*. De esta forma es posible determinar la distribución y distancia entre partículas.

Parece que la función 2D obtenida para la distribución de Gauss de los radios 3D es la que mejor se ajusta a los datos experimentales. Utilizando la ecuación 2 se pueden estimar los parámetros  $A_G$  y  $B_G$ , para poderlos correlacionar con los parámetros de la distribución tridimensional,  $\mu_G$  y  $\sigma_G$ , mediante el empleo del mapa de correlación de la [Fig 6]. La función de densidad de probabilidad 3D reconstruida se ajusta muy bien con la función de densidad de probabilidad 3D real de las esferas de vidrio. El procedimiento de reconstrucción basado en los mapas de correlación parece ser adecuado y fiable para la distribución gaussiana y, posiblemente, también lo es para otros tipos de distribuciones.

## 5.- Conclusiones

1. El empleo de materiales compuestos híbridos presenta un prometedor futuro siempre que se consiga hacer trabajar conjuntamente materiales con propiedades mecánicas tan dispares, de manera que el fallo global del material sea pospuesto a valores de carga suficientemente elevados.
2. La simulación mediante ordenador puede facilitar el análisis microestructural proporcionando relaciones de tipo estereológico. Esto es particularmente útil en situaciones donde una verificación experimental directa es muy difícil de realizar.
3. Para distribuciones de esferas de vidrio embebidas en una matriz polimérica, se han aplicado técnicas de simulación por ordenador para la obtención de mapas de correlación entre parámetros característicos de las funciones de densidad de probabilidad en 3D y 2D.
4. A partir de cortes aleatorios del material y mediante la determinación cuantitativa de la función de densidad de probabilidad de los radios de los perfiles 2D de las esferas, se puede obtener la función de densidad de probabilidad de los radios en 3D.
5. De manera análoga se han establecido relaciones estereológicas entre parámetros característicos de las funciones de densidad de probabilidad en 3D y 2D para el caso de la distancia entre centros de esferas vecinas.
6. A partir de ambas informaciones, distribución de radios y de distancias interpartículas, es posible restituir la distribución 3D de esferas a partir de cortes materialográficos aleatorios.

## 6.-Agradecimientos

Los autores desean agradecer a la Universidad Politécnica de Madrid y a la Comunidad de Madrid por el soporte brindado con la concesión del proyecto M0700204123 para la realización de la investigación en curso sobre *Obtención y Caracterización de Materiales Híbridos Ligeros con Tolerancia al Daño y Alta Capacidad de Disipación de Energía*. Asimismo, al personal técnico de laboratorio que ha ayudado muy activamente en la realización de los ensayos: José Illescas, Ana Soria y Ana García.

## 7.- Bibliografía

- [1] H. Steele, Jr. Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Congress of Fracture. Pergamon, Oxford, UK 1989, pp: 3449-3456
- [2] M. Manoharan *et al.*, Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Congress of Fracture. Pergamon, Oxford, UK 1989, pp: 2977-2985
- [3] J.S. Chappel *et al.* J. Appl Phys, 1986, Vol. 60 pp: 383-391
- [4] H. S. Chen y A. Acrivos, Int. J. Solids Structures, 1978. Vol. 14, pp: 331-348
- [5] C. Johnson. Metall. Trans. A, 1983. Vol. 14A. pp: 2219-2227
- [6] B. L. Choi y Y. Y. Earmme. Mech. Mater. 1986, vol. 45. pp: 121-136
- [7] G. J. Rodin y Y. L. Hwang. Int. J. Solids structures, 1991. Vol. 27, pp: 145-159
- [8] P. E. Rose. J. Microsc, 1980. Vol. 118. pp: 135-141
- [9] J. Mecke y D. Stoyan. Math. Nachr, 1980. Vol. 96, pp: 311-317
- [10] S. U. Egelhaaf *et al.* J. Microsc, 1996. Vol. 184. pp: 214-228
- [11] E. B. Jensen y H. J. G. Gundersen. Acta Stereol. Sup 1987. Vol 6. pp: 105-122
- [12] R. Pyrz. Int. J. Solids structures, 1998. Vol. 35, pp: 2413-2427